

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kousaku MATSUNO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: SUBSTRATE TREATMENT PROCESS AND APPARATUS

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	11-367923	December 24, 1999
Japan	2000-307029	October 6, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


C. Irvin McClelland

Registration No. 21,124



22850

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

5-104
mfsj

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年12月24日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第367923号

出願人

Applicant(s):

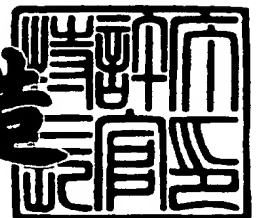
エム・エフエスアイ株式会社



2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3098582

【書類名】 特許願
【整理番号】 MF9901PM
【提出日】 平成11年12月24日
【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿
【国際特許分類】 B08B 7/04
H01L 21/304

【発明者】
【住所又は居所】 岡山県岡山市栢谷 1 0 6 2 - 1
【氏名】 松野 幸作

【発明者】
【住所又は居所】 岡山県岡山市高柳西町 7 - 5 5
【氏名】 伊賀 雅夫

【特許出願人】
【住所又は居所】 東京都千代田区飯田橋 1 丁目 5 番 1 0 号
【氏名又は名称】 エム・エフエスアイ株式会社

【代理人】
【識別番号】 100096334
【弁理士】
【氏名又は名称】 赤野 牧子

【選任した代理人】
【識別番号】 100098707
【弁理士】
【氏名又は名称】 近藤 利英子

【選任した代理人】
【識別番号】 100077698
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉田 勝広

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 053659

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体素子形成用基板表面処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体素子形成に用いられる半導体素子形成用基板上に存在する有機化合物（レジスト）の除去処理及びその除去処理後に残留する有機化合物を主成分とする微小異物を除去する方法であり、被処理基板を（１）直接的又は間接的に室温以上に加温し、乾燥雰囲気下にてオゾン含有ガスで処理するオゾンガス処理工程、並びに、（２）オゾン含有ガスを超純水に溶解したオゾン水で処理するオゾン水処理工程、及び／又は、（３）超音波により活性化され且つ水素含有ガスを超純水に溶解した水素水により処理する水素水処理工程を有することを特徴とする半導体素子形成用基板表面処理方法。

【請求項 2】 前記オゾンガス処理工程におけるオゾン含有ガスのオゾン濃度が 4 ～ 8 容量％であり、加温温度が 3 0 0 ～ 3 5 0 ℃である請求項 1 記載の半導体素子形成用基板表面処理方法。

【請求項 3】 前記オゾンガス処理工程で処理したオゾンガス処理基板を前記オゾン水処理工程で処理することを 2 回以上繰返した後に、前記水素水処理工程で処理する請求項 1 又は 2 記載の半導体素子形成用基板表面処理方法。

【請求項 4】 前記オゾン水処理工程で処理したオゾン水処理基板を前記オゾンガス処理工程で処理した後、前記水素水処理工程で処理する請求項 1 又は 2 記載の半導体素子形成用基板表面処理方法。

【請求項 5】 前記オゾンガス処理工程で処理したオゾンガス処理基板を前記水素水処理工程で処理した後、前記オゾン水処理工程で処理し、更に前記水素水処理工程で処理する請求項 1 又は 2 記載の半導体素子形成用基板表面処理方法。

【請求項 6】 前記オゾンガス処理工程並びにオゾン水処理工程及び／又は水素水処理工程を含む一連の表面処理において、各工程を 2 回以上繰返して処理する請求項 1 ～ 5 のいずれか記載の半導体素子形成用基板表面処理方法。

【請求項 7】 前記半導体素子形成用基板が、ドーパントの拡散工程又はエッチング工程における基板である請求項 1 ～ 6 のいずれか記載の半導体素子形成

用基板表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体素子形成用基板表面処理方法に関し、詳しくは半導体素子形成に用いられる半導体素子形成用基板上に素子形成工程や構造形成工程において塗布され所定に処理された後の有機化合物等を除去する基板表面処理方法に関する。特に、基板にダメージを与えることなく且つ周辺環境への悪影響物を排出することなく酸化分解除去処理後の残留微小異物及び処理後の付着微小異物を簡便に洗浄除去する半導体素子形成用基板表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

基板上に微細な電氣的素子や回路を形成する場合、一般にフォトリジストを塗布し任意の回路等のパターンを塗布表面に形成し、それをエッチング等で処理して素子パターンを形成する。素子パターンを形成した後、基板上のフォトリジストや有機物等の異物を除去する。半導体素子形成において、基板上に付着した有機物やフォトリジストの除去が完全でない場合、その後の微細な電氣的素子形成の工程で不都合が生じることがよく知られており、基板上の有機物系異物は完全に除去する必要がある。フォトリジストの除去は、従来、硫酸やオゾン (O_3) 等の酸化力の強い物質が使用され、フォトリジストの種類やその塗布特性又は素子形成条件等により乾式処理と湿式処理のいずれか又は双方が採用されている。前者は酸素を主たるプロセスガスとして用い、真空中、酸素プラズマ等の活性状態で酸化分解して除去する方法である。乾式処理は、通常、拡散工程においてイオン注入量が約 $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以上の場合に行われることが多い。一方、後者の湿式処理は多くの場合、硫酸と過酸化水素を超純水に混合溶解した混合溶液又は O_3 を超純水に溶解させた O_3 溶液を用い酸化処理して除去する方法である。

【0003】

乾式処理した後に、更に湿式処理することもしばしば行われる。フォトリジス

トの乾式処理酸化分解後に、残留カーボンの主成分とする異物、シリコン系異物又はフォトレジスト除去処理の後に付着した浮遊異物等が残留することが知られている。基板上に残留する有機物系異物は、有機物を主成分とした微小粒子や薄膜の状態で残留し、その後の種々の素子形成工程において不都合を生じさせる。このような有機物系異物は、従来、上記した湿式酸化洗浄処理、特に、超純水に硫酸と過酸化水素を溶解した溶液で洗浄処理して除去される。また、イオン注入量が多くフォトレジストを強いベーク処理する等により乾式酸化分解処理でも除去が困難で残存する若干のレジストは湿式酸化洗浄処理して除去される。更に、簡単な有機物は超純水にオゾンガスを溶解させたオゾン水で洗浄して除去される。例えば、特開平 1 0 - 2 9 8 5 8 5 号公報には、レジストのプラズマアッシング後に塩基性弗化物を添加したオゾン水を用いる基板上の有機化合物系残渣の除去法が提案されている。また、特開平 9 - 2 5 5 9 9 8 号公報では、基板上に残留する有機物系微小異物を除去するためオゾンガスの存在下で紫外線照射する方法が提案される。更にまた、デバイス構造を形成するエッチング工程、特に、ドライエッチング工程及びその後の酸素等のプラズマによる酸化分解処理工程を経た後、装置等の金属材料由来と考えられる金属コンタミが残存することがあるが、これらの金属不純物も硫酸による酸化処理により同時に除去され得る。

【 0 0 0 4 】

上記したようなデバイス製造においては、フォトレジスト除去工程は種々の段階で繰返される。例えば、シリコン及びメタルのエッチングやソース／ドレインの拡散工程では必ずフォトレジストが基板上に存在しフォトレジスト除去工程が行われる。従来のフォトレジスト除去工程の一般的シーケンスは、フォトレジストの状態によっても異なるが次のような構成からなる。即ち、（１）上記乾式酸化分解処理→（２）硫酸と過酸化水素を超純水に混合溶解した混合溶液による上記の湿式処理→（３）アンモニアと過酸化水素を超純水に混合溶解した溶液による酸化・還元湿式洗浄処理→（４）次工程からなるシーケンスが採用される。

【 0 0 0 5 】

次工程への移行に先立ち、例えば（ＣＶＤ等の成膜工程以前の）基板に構造を形成するためにフォトレジストを再塗布する工程等に先立ち、基板上に残存する

微小な異物（以下、単にパーティクルとする）を除去するため洗浄処理、所謂リンス処理が行われる。このリンス処理は、一般にアンモニア、過酸化水素水及び超純水を混合したアルカリ性混合溶液が用いられる。パーティクルは、超純水に還元性のアンモニアと酸化性の過酸化水素を混合した混合溶液により、静電的に又は基板表面のライトエッチング（リフトオフ）によって除去できるためである。また、特開平 1 0 - 4 1 2 6 2 号公報は炭酸水や超純水に水素ガスを溶解した水素水を用いて金属配線等の腐食を小さくして金属パーティクルを除去できることを提案する。また、特開平 1 0 - 1 2 8 2 5 3 号公報では 0. 0 5 p p m 以上水素ガスを超純水に溶解した水素水を用いて基板を超音波照射して洗浄・リンス処理することが提案されている。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記したフォトレジスト除去工程の一般的シーケンスにおける（１）乾式酸化分解処理、（２）湿式処理、（３）酸化・還元湿式洗浄処理及び（４）次工程への移行前のリンス処理で従来採用されている各種洗浄処理にはそれぞれ下記のような問題がある。即ち、従来の乾式処理は、酸素プラズマを用いフォトレジストの酸化分解することが一般的であり、酸素プラズマ等のプラズマ状態は高エネルギー状態で活性であるため、しばしば半導体素子の微細な配線や回路、その他構造を形成する材料にダメージを与えることがある。特に昨今、構造材料として銅（Cu）等の化学的に反応活性材を用いる傾向があり、これらの活性材料を酸化することが問題となっている。更に、プラズマ状態は常圧下で得ることはできないため、プロセスチャンバー内を真空に保つ必要があり、基板を物理的に苛酷な環境下に置かねばならない。また、プラズマにより処理装置自体がダメージを受け装置の構成材、例えばステンレス系材料が基板に付着する等の問題がある。

【0 0 0 7】

また、従来の湿式処理は、上記のように硫酸と過酸化水素とを超純水に混合溶解した溶液が用いられ、溶液は酸化還元電位（以下、単にORPとする）が酸性領域にあり、酸化分解したフォトレジスト等の液中に含まれるパーティクルやフ

フォトレジストが分解された微小破片等がゼータポテンシャルの関係から基板に再付着するという問題がある。また、前記のようにAlSiCu、Al、Cu等の化学的に反応活性な配線材のメタルパターンを形成後に残留するフォトレジストの除去には上記溶液を使用できない。更に、上記溶液は通常100℃以上に加温して用いるため、昨今問題とされるクリーンルーム内の化学汚染物であるSO_xを排出するおそれがある。更にまた、硫酸は他の洗浄処理薬液と比べてコストが高く、また薬液ライン等の腐食や取扱いが難しい等安全面でも問題がある。硫酸系物質は総じて除去が難しく、薬液のリンス等に大量の超純水を用いることにもなり廃液処理等にも問題がある。

【0008】

前記特開平10-298585号公報提案のアッシング後のオゾン水洗浄は、前記の通りプラズマアッシングは高エネルギーのため基板ダメージのおそれがあり、オゾン水による洗浄処理はそのダメージを増幅する可能性がある。また、プラズマ透過以外でも表面荒れ等が生じる場合があり、オゾン水洗浄はこれら表面荒れ等からダメージを拡大するおそれがある。前記特開平9-255998号公報提案のオゾンの存在下で紫外線照射する方法では、有機物系微小異物に対応するものでありフォトレジスト剥離工程には適用できない。また、アンモニアと過酸化水素を超純水に混合溶解した還元・酸化溶液洗浄処理は、アンモニアは一般に鉄分(Fe)濃度が比較的高く、半導体素子形成に用いられる基板にFeが特異吸着することも知られ、Feはデバイス特性に悪影響を与えることが懸念されており除去されるべき不純物であることから好ましい洗浄処理でない。また、還元・酸化溶液は、例えば70℃以上に加温して使用することから基板や構造を形成する薄膜等表面をエッチングし、基板上に好ましくない凹凸を与え表面粗さ(ラフネス)を悪化させるおそれがある。更に、Al等の配線材も腐食するおそれがあり、昨今問題とされているクリーンルーム内のアンモニア汚染を起こすおそれもある。また、アンモニア過水洗浄においては過酸化水素水が基板上を酸化して好ましくない酸化膜を与えて素子の電気特性を損なうおそれがある。更に、前記特開平10-41262号公報提案のオゾン水洗浄は、金属パーティクル除去を目的とし、また、オゾン水の効果は含まれるオゾンガス濃度に依存する。従来

の常温常圧下において得られるオゾン水のオゾン濃度は最大で飽和濃度であり、乾式酸化分解処理後の有機物除去に対して有効とはいえない。更にまた、前記特開平 1 0 - 1 2 8 2 5 3 号公報で提案される 0. 0 5 p p m 以上水素ガスを超純水に溶解した水素水に基板を浸漬し超音波照射する方法は、リンス処理に関するものであり、本発明において目的とする有機化合物系異物の除去や乾式酸化分解後の残渣の除去については何も開示せず、また、示唆もしていない。

【 0 0 0 9 】

本発明は、半導体素子形成に用いられる半導体素子形成用基板上に存在する有機化合物（フォトレジスト）の除去処理及びその除去処理後に残留する有機化合物を主成分とする微小異物を除去する従来の洗浄処理が、上記したように未だ十分でない現状に鑑み、従来法の種々の問題を解消し基板表面や構造にダメージを与えることなくフォトレジストの除去及び残存する有機物化合物やパーティクル等微小異物を効果的に除去し、その後の素子形成工程や成膜工程で半導体素子特性に悪影響を与えない半導体素子形成用基板表面処理方法の開発を目的とする。発明者らは、上記目的のため従来の洗浄方法について、種々見直すと同時に改めて洗浄方式について鋭意検討した。その結果、乾式処理として基板等にダメージを与え操作性にも問題のあるプラズマ酸化方式に替えて所定の加温状態でオゾンガスを用いて処理し、更に、オゾン水及び／又は超音波活性水素水による湿式処理により、最終的に素子特性が優れる素子形成基板が得られると共に、装置への影響も少なく操作性もよい半導体素子形成用基板の表面処理方法を見出し本発明を完成した。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、半導体素子形成に用いられる半導体素子形成用基板上に存在する有機化合物（レジスト）の除去処理及びその除去処理後に残留する有機化合物を主成分とする微小異物を除去する洗浄方法であり、被処理基板を（１）直接的又は間接的に室温以上に加温し乾燥雰囲気下にてオゾン含有ガスで処理するオゾンガス処理工程並びに（２）オゾン含有ガスを超純水に溶解したオゾン水で処理するオゾン水処理工程及び／又は（３）超音波により活性化され且つ水素含有

ガスを超純水に溶解した水素水により処理する水素水処理工程を有することを特徴とする半導体素子形成用基板表面処理方法が提供される。

【 0 0 1 1 】

上記本発明の半導体素子形成用基板表面処理方法において、前記オゾンガス処理工程におけるオゾン含有ガスのオゾン濃度が 4 ～ 8 容量%であり、加温温度が 3 0 0 ～ 3 5 0 ℃であることが好ましい。前記オゾンガス処理工程で処理したオゾンガス処理基板を前記オゾン水処理工程で処理することを 1 又は 2 回以上繰返した後に、前記水素水処理工程で処理することが好ましい。前記オゾン水処理工程で処理したオゾン水処理基板を前記オゾンガス処理工程で処理した後、前記水素水処理工程で処理することが好ましい。更に、前記オゾンガス処理工程で処理したオゾンガス処理基板を前記水素水処理工程で処理した後、前記オゾン水処理工程で処理し、更に前記水素水処理工程で処理することが好ましく、また、前記オゾンガス処理工程並びにオゾン水処理工程及び／又は水素水処理工程を含む一連の表面処理を連続的に 2 回以上繰返して処理することが好ましく、また、前記オゾンガス処理工程並びにオゾン水処理工程及び／又は水素水処理工程を含む一連の表面処理において、各工程を 2 回以上繰返して処理することが好ましい。

【 0 0 1 2 】

—上記本発明の半導体素子形成用基板表面処理方法は、前記半導体素子形成用基板がドーパントの拡散工程又はエッチング工程における基板に適用でき、また、A l、W、C u など化学的に反応しやすい材料を含む基板にも適用できる。また、本発明の半導体素子形成用基板表面処理方法は、要すれば、前記オゾン水処理工程に用いるオゾン水に塩酸等の酸成分を 1 0 0 p p m 以下、好ましくは 1 0 p p m 程度、及び／又は前記水素水処理工程に用いる水素水にアンモニア等のアルカリ成分を 1 0 0 p p m 以下、好ましくは 1 0 p p m 程度含有させて処理することができる。

【 0 0 1 3 】

本発明は上記のよう構成され、オゾンガス処理工程として半導体素子形成用基板をオゾンガス等オゾン含有ガスで乾式酸化分解処理することから、従来の酸素プラズマ処理と異なり基板又は基板上の微細な電氣的回路や配線、素子構造、構

成材にダメージを与えることなく基板上の有機化合物を酸化分解できる。例えば、化学的に活性な A l、W、C u 等の材料を用いた素子基板においても、オゾンガスはチッ化シリコンなどの保護膜を透過せず、配線材にダメージを与えずに基板上の有機化合物を酸化分解処理できる。特に、従来の乾式オゾン処理と異なり基板表面上の温度を 3 0 0℃程度に加温すると共に、従来に比し高オゾン濃度のオゾン含有ガスを用いることから効果的にレジストを除去できる。また、プラズマを用いないことから処理チャンバー内を真空にする必要もなく、基板を常圧の緩やかな条件下で処理でき基板へのストレスを軽減でき、装置構成材料へのダメージも軽減できる。更に、要すれば、オゾンガス耐性を有する表面処理を行い装置の損傷を未然に防止することもできる。

【0 0 1 4】

オゾン水処理工程であるオゾン水による湿式処理は、乾式オゾンガス処理工程で用いた同様のオゾン含有ガスを超純水に溶解させて酸化力を有するオゾン水とし、オゾンガス処理工程の乾式酸化分解処理後の残渣又は乾式処理後に残留する若干のレジストである有機化合物の酸化分解を行なう。オゾン水は、硫酸等酸性溶液に比して A l 等のメタル材へのダメージは僅かであり、配線材の腐食を最小限にして残渣又は有機化合物を効率よく除去できる。また、従来の硫酸と過酸化水素の超純水混合溶液による処理が 1 0 0℃以上の高温で処理されているのに対して、本発明のオゾン水処理は基本的には常温で処理可能であり、昨今問題とされるクリーンルーム内の化学汚染物である S O_xを排出しない。また、処理後の廃液はオゾンガスと水に直ちに分離され、オゾンガスはフレア法、U V ランプ法を用いることにより水と酸素に分解でき、従来の硫酸を用いる処理に比し廃液処理コストが低減できる。処理に用いるオゾン水は基本的に水であり、従来の硫酸を用いる湿式酸化法に比し超純水によるリンスの使用量も低減できる。なお、本発明のオゾン水処理工程においては、要すれば塩酸等の酸成分を約 1 0 0 p p m、好ましくは 1 0 p p m 添加してもよい。金属汚染物の除去のためである。

【0 0 1 5】

本発明の水素水処理工程による処理は、水素ガス含有ガスを超純水に溶解させた水素水を用いることから、従来の湿式酸化処理のように多量のアンモニアを使

用せず Fe 汚染レベルを低減でき、また、問題とされているクリーンルーム内のアンモニア汚染も生じない。更に、超音波照射して活性化することから異物を有効に除去できる。従来のアンモニアと過酸化水素の超純水混合溶解液による処理が上記したように 70℃ 以上で処理するのに対し、本発明の水素水処理は、基本的には常温で処理できエッチング等による表面粗化が軽減される。また、上記オゾン水処理工程と同様に、水素水は基本的に水であり超純水によるリンス使用量が低減される。なお、本発明の水素水処理工程においては、要すればアンモニア等のアルカリ成分を約 100 ppm、好ましくは 10 ppm 添加してもよい。微粒子除去の効率を向上させるためである。

【0016】

更に、本発明の半導体素子形成用基板表面処理法は、上記オゾンガス処理工程、オゾン水処理工程及び水素水処理工程を含むようにシーケンスを設定して一連の連続処理として行うことができる。この場合、オゾンガス処理工程は基本的に必須工程であり、通常、第 1 工程として採用される。しかし、例えば、オゾン水処理工程を行った後にオゾンガス処理工程を行うこともでき、この場合はオゾン水処理後の表面水分を触媒的に利用してオゾンガス酸化分解を開始させ、最終的には乾式オゾン酸化分解を行うものである。また、オゾンガス処理工程と水素水処理工程の 2 工程のみで処理することもできる。例えば、基板材料から酸化についてそれ程おそれずに処理できる場合は、オゾンガス処理を強度に行いレジスト及び有機物化合物をほぼ完全に酸化分解し、オゾン水処理を省略することができる。更にまた、本発明の半導体素子形成用基板表面処理法は、特に、オゾン水処理工程及び水素水処理工程による洗浄処理を同一洗浄装置を用いて連続処理が可能であり、処理時間及び処理コストが従来に比し大幅に削減できる。即ち、基板上のフォトリジストや微細異物を洗浄処理して除去する従来法は、乾式酸化分解処理後の各洗浄ステップが分離されており、それらの処理槽も完全分離していることから、次ステップへ移行する前に超純水による中間リンスが必要であり処理時間及び処理コストが嵩んでいたのに対する。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明について更に詳しく説明する。本発明において、表面処理する被処理基板は、半導体素子即ち微細な電氣的な素子や回路を有す基板であり、シリコン（Si）等の半導体基板、ガラス等の絶縁基板等の各種半導体素子形成用基板であって、特に、半導体素子の製造工程において微小な電氣的素子と回路の形成又は局所的にドーパント拡散又はエッチング処理を行った後の基板である。本発明は、主に上記の基板表面上に残留するフォトレジストの酸化分解とその後の残存異物の洗浄処理からなる表面処理方法である。即ち、第1はオゾンガスを用いる乾式酸化分解処理であり、第2はその後に主に残存する有機系異物をオゾン水で処理し、第3は次いで残存パーティクルを水素水で処理することを組合わせて処理するものである。

【0018】

本発明のオゾンガス処理工程であるオゾンガス乾式酸化分解処理は、従来の乾式酸化分解で用いる酸素プラズマを使用することなく、被処理基板を室温以上、好ましくは300～350℃に加温して、酸素無声放電により得られる約4～8容量%のオゾン含有ガスを装置の処理チャンバー内に導入することにより行うことができる。本発明のオゾンガス処理工程では、例えば、図1の模式説明図に示したような枚葉式の酸化分解処理装置を用いることができる。図1において、酸化分解装置10のチャンバー11は自動開閉されるようになっており、チャンバー11内部には半導体素子形成用基板12を3点保持する機構の石英製サセプター13を有する。チャンバー開閉と連動して半導体素子形成用基板の送出入及び石英サセプター13への静置ができる。チャンバー11はオゾンガスによる酸化分解処理前に密閉され基板12はサセプター13を介してヒーター14にて裏面側より加温される。一方、オゾン含有ガスは、空気、酸素等の酸素含有ガスの無声放電式や電解式のオゾン発生器により得て用いることができる。図1において、酸化分解装置10に、例えば無声放電によるオゾン発生器15を設置し酸素含有ガスをフィルター16を経て無声放電式オゾン発生器15に送入し濃度約4～8容量%のオゾン含有ガスを発生させてチャンバー11に配設された拡散器17に導入される。オゾン含有ガスは拡散器17によりチャンバー11内で効率よく拡散される。オゾン酸化分解処理後は、窒素ガスを酸素含有ガスと同様にフィル

ターを経てチャンバー 1 1 内に導入し処理雰囲気のおゾンを速やかに置換パージする。このときオゾンガスを大気開放しないためにパージ排気ガスは、排気ライン 1 8 からオゾン分解処理装置（図示せず）に送入してオゾンガスを酸素ガスとして装置外に排気する。なお、オゾン発生器 1 5 からのオゾン含有ガス及びパージ用窒素ガスは、それぞれ送入ラインに配置された流量（質量）調節計により流量制御されチャンバー 1 1 に送入される。また、チャンバー 1 1 下方にはスピンドルモータ 1 9 が配置されサセプター 1 3 を回転しその上に載置された基板を回転させる。

【 0 0 1 9 】

本発明において、通常上記オゾンガス処理工程後になされるオゾン水処理工程は、オゾン水による湿式洗浄処理であり、オゾン水中のオゾン濃度は約 2 0 ～ 6 0 p p m が好ましい。オゾン水の酸化力は溶存オゾン濃度に依存し、被処理基板の性状に応じて上記オゾン濃度範囲で適宜選択することができる。例えば、ガス状有機物による汚染物や酸化分解処理後残渣であれば、約 2 0 ～ 3 0 p p m の中程度の濃度でよく、また、イオン注入量が多い場合や加熱処理されたレジストで酸化分解処理によっても残留した有機化合物の除去は約 5 0 ～ 6 0 p p m の高濃度が好適である。本発明のオゾン水は、加圧溶解により溶解オゾン濃度を高濃度化して用いることにより上記のような残存有機化合物の酸化分解が可能である。本発明において、オゾン含有ガスとしては、上記オゾン含有ガス処理と同様に酸素等の無声放電によるオゾン含有ガスを用いることができる外、電解式のオゾン発生器で得られるオゾン含有ガスを用いることができる。発生されたオゾン含有ガスは加圧して高濃度オゾン水として用いることでフォトリソグラフィ後に残留する強固な有機物残渣やアッシング後に残留するレジストをオゾン水処理で除去できる。一方、従来の基板の湿式オゾン洗浄で用いられるオゾン溶解水液は一般に 2 0 p p m 程度の溶解レベルであり、このようなオゾン溶解液では上記のアッシング後の有機物残渣やレジストを除去することはできなかった。また、本発明のオゾン水処理工程の湿式処理システムは、従来の開放系で行われる湿式処理と異なり加圧処理のため閉鎖系で行うことから安全の面でも危険が回避される。更に、オゾン水はオゾン発生器からの発生オゾン含有ガスを用いて調製して

使用し薬液槽に貯溜しないため液性状が安定し、処理後の基板性状のばらつきも少ない。

【 0 0 2 0 】

本発明における水素水処理工程は、上記のオゾン水処理工程と同様に湿式洗浄処理であり水素水により洗浄処理するものである。本発明においては、少なくとも 1 p p m 以上の水素ガスを超純水に溶解した水素水を用いて超音波照射して洗浄する。前記したように特開平 1 0 - 1 2 8 2 5 3 号公報で提案される水素ガス 0 . 0 5 p p m 以上溶解した水素水に基板を浸漬し超音波照射する方法は、洗浄・リンス処理について開示するものであり、特に、本発明において目的とするオゾン含有ガスによる基板上のフォトレジストの乾式酸化分解後に残存する有機物系残渣や有機物系化合物に端を発する微細異物の除去、即ち、レジストをアッシングした後に残留する微細異物を除去することについては何ら開示していない。しかも、これらを実用的に洗浄除去するための好適な水素溶解濃度は少なくとも 1 p p m 以上であり、好ましくは 1 . 2 ~ 2 . 0 p p m であり、これらは発明者らにより初めて確認されたものである。水素水処理工程において用いる水素含有ガスも、オゾン水処理工程のオゾン含有ガスと同様に電解方式で得られる水素ガスを用いることができる。また、水素水の O R P 値は、約 - 5 5 0 m V であり粒子と基板上の表面電位が同じ負にチャージするため静電的な反発によっても効率的に除去される。また、超音波によるキャビテーションの効果によって物理的にもパーティクルは除去され、且つ、水素や水酸基等のラジカルが発生するために極めて薄い有機膜等の分解が行われる。また、水素水は基本的に静電的な反発力を利用するため、化学的除去方法に対してパーティクルの組成にあまり影響されず、イオン注入される物質の種類にあまり影響されない

【 0 0 2 1 】

本発明において、上記オゾン水処理工程及び水素水処理工程の湿式洗浄処理は必要に応じて同一装置を用いて行うことができ、オゾン水処理工程及び水素水処理工程の湿式洗浄処理を連続的に一括して行うことができる。これら湿式洗浄処理は、例えば、図 2 の模式説明図に示したような湿式洗浄処理装置を用いることができる。なお、図 2 の湿式洗浄処理装置 2 0 における構成部材で上記図 1 に示

した装置と同様の構成部材については同一符号を付し説明を省略する。図 2 において、被処理基板 1 2 はチャンバー 1 1 のカップ 2 1 内でバキューム式チャック 2 2 で保持される。チャック方式はバキューム式及び側面保持式があり、いずれの方式でもよい。一方、湿式洗浄処理装置 2 0 にはオゾン水調製器 2 3 及び水素水調製器 2 4 が設置され、オゾン水及び水素水はそれぞれ濃度等を調整され流量（質量）調節計で流量制御されて流入ラインを經由してチャンバーカップ 2 1 内に流入される。チャック 2 2 に保持された基板 1 2 に対し、オゾン水はノズル（図示せず）を介して放出され、水素水は可動式の超音波発生器付ディスペンサー 2 5 から放出される。また、湿式洗浄処理装置 2 0 は、酸成分供給器 2 6 及びアルカリ成分供給器 2 7 を設置し、必要に応じて、金属汚染除去のためオゾン水中に微量、例えば 1 0 p p m 添加する塩酸、硫酸等の酸成分や、微粒子除去の効率を向上するため水素水中に同様に微量、1 0 p p m 添加するアンモニア等のアルカリ成分を、オゾン水若しくは水素水と同時に／又はオゾン水若しくは水素水に混入させてチャンバーカップ 2 1 内に注入できるようになっている。更に、超純水（D I W）供給機構 2 8 を配設し、各溶液洗浄処理後の基板を洗浄するためチャンバーカップ 2 1 内の上方及び下方からノズルを介して超純水を流出できる。各薬液で湿式洗浄処理後、超純水にてリンス洗浄処理した基板は 3 0 0 0 r p m で回転させいわゆるスピンドライ方式によって乾燥する。また、高濃度化オゾン水等を流入させることから洗浄装置内から溶存オゾンガスが大気中に放出しないように、適宜、筐体排気設備（図示せず）を配設する。更に、高濃度オゾンガスが直接排気されないように、上記図 1 の酸化分解装置 1 0 と同様に排気ライン 1 8 から熱分解処理装置又は U V ランプ分解処理装置（図示せず）に送入してオゾンガスを酸素ガスとして装置外に排気する。下記する実施例では熱分解処理装置を用い分解し排出した。

【 0 0 2 2 】

本発明において、例えば、オゾン水処理工程後にオゾンガス処理工程で処理する場合は、3 工程を同一装置で行ってもよい。このため表面処理操作が簡便化される外、一連の処理による設備費及び処理時間が従来の方法に比し低減され好ましい。但し、設計条件や操作条件等により各湿式洗浄処理を別々の装置を用いて

行ってもよい。本発明の湿式洗浄処理を行うための装置は、オゾン水を発生させる装置、又は、オゾン含有ガスと超純水を気液接触してオゾン水とする機構を有す部位と接続することによりオゾン水を供給できる。また、水素水も同様である。オゾン水又は水素水による処理は、全て例えば25℃の常温で行うことができ、要すれば適宜加温して行ってもよい。更に、上記したようにオゾン含有ガス及び水素ガスは、いずれも電解式オゾン発生装置において得ることができることから、本発明の半導体素子用基板表面処理方法と電解式オゾン発生装置とを組合わせ、陽極より発生するオゾン含有ガスをオゾンガス処理工程及びオゾン水処理工程に用い、陰極より発生する水素ガスを水素水処理工程に用いることにより、各処理工程に要するオゾン含有ガス、オゾン水及び水素水を効率的に製造でき、装置が簡略化でき且つ操作も簡便となる。

【0023】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明する。但し、本発明は下記実施例に制限されるものでない。

（試料作成）

試料として8インチ（8"）CZ法（チョクラルスキー法）により調製されたシリコン（Si）ウェハを、ウェット浸漬型洗浄装置にてNH₃と過酸化水素を超純水に混合溶解した溶解液（NH₃：超純度過酸化水素：超純水＝1：1：8）に浸漬し、70℃で超音波照射処理した。処理したウェハは乾燥後、i線（365nm）感光有機化合物を枚葉式スピンコーターにて膜厚が約12000Åになるように塗布し、i線で25秒間全面露光を行いフォトレジストを感光させた。感光後に窒素（N₂）気流中にてウェハをベークした。また、チャンバー内を約10⁻³Torrに吸引減圧しCF₄乾式エッチングを40秒行ない、試料Aを得た。また、上記と同様に有機化合物を塗布、感光後、BF₂又はAsをイオン注入した試料を用意した。BF₂のドーズ量が5.0×10¹³atoms/cm²（加速電圧：15keV）を試料B、Asのドーズ量が8.0×10¹³atoms/cm²（加速電圧：30keV）を試料C、BF₂のドーズ量が3.0×10¹⁵atoms/cm²（加速電圧：20keV）を試料D、Asの

ドーズ量が $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ (加速電圧: 40 keV) を試料Eとした。試料作成条件を表1にまとめて示した。各試料は何れも光干渉型膜厚測定装置にて有機化合物膜厚を測定し、表1に併せて示した。

【0024】

【表1】

試料	A	B	C	D	E
基板	8"Siウエハ	8"Siウエハ	8"Siウエハ	8"Siウエハ	8"Siウエハ
膜厚(A)	約12000	約12000	約12000	約12000	約12000
感光条件	I線25秒 全面露光	I線25秒 全面露光	I線25秒 全面露光	I線25秒 全面露光	I線25秒 全面露光
ベーク条件	N ₂ 気流中 120℃ 5秒	N ₂ 気流中 120℃ 5秒	N ₂ 気流中 120℃ 5秒	N ₂ 気流中 120℃ 5秒	N ₂ 気流中 120℃ 5秒
乾式エッチング 処理条件	CF ₄ 処理 40秒	CF ₄ 処理 40秒	CF ₄ 処理 40秒	CF ₄ 処理 40秒	CF ₄ 処理 40秒
注入ガス種	—	BF ₂	As	BF ₂	As
ガス注入量 (atoms/cm ²)	—	10×10^{13}	10×10^{13}	10×10^{15}	10×10^{15}
打込み条件 (keV)	—	15	30	20	40

【 0 0 2 5 】

実施例 1

オゾンガス処理工程（乾式オゾン酸化分解処理）→オゾン水処理工程（オゾン濃度：20ppm）→水素水処理工程のシーケンスで試料A、B及びCをそれぞれ順次処理した。上記図1と同様に構成された酸化分解装置10を用いて、サセプター13上でオゾンガス処理工程の処理前に約60秒間各試料の加温を行なった。試料Aは、温度300℃で72秒間オゾン濃度4容量%のオゾン含有酸素ガスを流量10リットル／分で流通させ処理した。試料Bは温度300℃で180秒間オゾン濃度5容量%のオゾン含有酸素ガスを流量12リットル／分で流通させ処理した。試料Cは温度350℃で200秒間オゾン濃度5容量%のオゾン含有酸素ガスを流量14リットル／分で流通させ処理した。試料は何れも光干渉型膜厚測定装置にてフォトレジスト厚を測定し結果を表2に示した。この結果、オゾン含有ガス酸化分解処理で基板上のフォトレジストはほぼ完全に除去され、残留は確認されないことが分かった。このため、オゾンガス処理工程後の基板上のパーティクルをレーザー光散乱型パーティクルカウンターで粒子サイズ0.2μm以上のものを測定した。その結果によれば基板上にフォトレジスト自体は残存しないが、オゾンガス処理後の残渣が残存することが分った。また、基板表面には若干のフォトレジスト片等も確認された。これらはカーボン、シリコンの酸化化合物を主成分とした異物であった。更に、比較的サイズの大きな粒子が残留することも確認された。

【 0 0 2 6 】

【表2】

処 理 工 程	処理工程前後	試 料		
	測定項目	A	B	C
	処理前膜厚	12137Å	12216Å	12154Å

0 ₃ ガス処理工程				
処理後膜厚	<100Å	<100Å	<100Å	
処理前微粒子数	1711個	936個	608個	
オゾン水処理工程				
処理後微粒子数	652個	68個	64個	
処理前微粒子数	652個	68個	64個	
水素水処理工程				
処理後微粒子数	11個	10個	12個	

【0027】

次に、上記のようにオゾンガス処理工程にて酸化分解処理した各試料を上記図2と同様に構成された装置を用いてオゾン水にて洗浄処理した。オゾン水は装置20のノズルから吐出し、各試料を共に1000rpmで回転させ、試料Aは30秒、試料Bは45秒、試料Cは60秒それぞれ同様に処理した。処理前後の0.2μm以上のパーティクルをレーザー光散乱型パーティクルカウンターで測定し、その結果を表2に示した。オゾン水処理工程後はカウントされるパーティクル数は減少し、かつ粒子サイズのピークは約5μmから約1μmにシフトし、残留していたフォトレジスト片等の比較的大きな異物がオゾン水処理によって酸化分解されることが分かる。

【0028】

次いで、上記オゾン水処理工程で処理した各試料に残留する微小なパーティクルを除去するため水素水で処理した。各試料A、B及びCを共に1000rpmで回転させて水素水を装置20の超音波発生器付ディスペンサー25から放出して20秒間処理した。この時の超音波の周波数は1.5MHzであった。レーザー光散乱型パーティクルカウンターで同様に処理前後のパーティクルを測定し結果を表2に示した。これらの結果から本実施例の処理後に残留するパーティクル数は、従来法に匹敵又はそれ以上に低減されることが明らかである。

【 0 0 2 9 】

実施例 2

オゾンガス処理工程→オゾン水処理工程（オゾン濃度：60 ppm）→水素水処理工程のシーケンスで上記試料 A、D 及び E をそれぞれ順次処理した。第 1 のオゾンガス処理工程での処理前に約 60 秒間各試料の加温を行なった。試料 A は、温度 300℃ で 72 秒間オゾン濃度 4 容量% のオゾン含有酸素ガスを流量 10 リットル/分で流通させ処理した。試料 D は温度 350℃ で 180 秒間オゾン濃度 5 容量% のオゾン含有酸素ガスを流量 14 リットル/分で流通させ処理した。試料 E は温度 350℃ で 200 秒間オゾン濃度 6 容量% のオゾン含有酸素ガスを流量 16 リットル/分で流通させ処理した。試料は何れも光干渉型膜厚測定装置にてフォトレジスト厚を測定し結果を表 3 に示した。また、酸化分解処理後はフォトレジストが各試料の基板中央部に残留していたためパーティクルは測定しなかった。

【 0 0 3 0 】

【表 3】

処 理 工 程	処理工程前後	試 料		
	測定項目	A	D	E
O ₃ ガス処理工程	処理前膜厚	12205 Å	12537 Å	12449 Å
	処理後膜厚	<100 Å	3252 Å	2801 Å
	処理前微粒子数	1211個	フォトレジスト	フォトレジスト
オゾン水処理工程			残存	残存
	処理後微粒子数	52個	2041個	1653個

	処理前微粒子数	52個	2041個	1653個
水素水処理工程				
	処理後微粒子数	11個	18個	14個

【0031】

次いで、オゾンガス処理工程にて酸化分解処理した各試料を実施例1と同様にしてオゾン水にて洗浄処理した。各試料を共に1000rpmで回転させ、試料Aは30秒、試料Dは90秒、試料Eは120秒それぞれオゾン水をノズルから吐出して処理した。処理前後の0.2 μ m以上のパーティクルをレーザー光散乱型パーティクルカウンターで測定し、その結果を表3に示した。オゾン水処理後の各試料には、フォトレジスト片と思われる異物は殆ど確認されず残存フォトレジストが完全に除去されていた。パーティクルの殆どは、カーボン、シリコン系であると判断できた。

【0032】

次に、上記オゾン水処理工程で処理した各試料に残留するパーティクルを除去するため水素水で処理した。各試料A、D及びEを共に1000rpmで回転させて実施例1と同様にして水素水を超音波発生器付ディスペンサー25から放出して20秒間処理した。この時の超音波の周波数は1.5MHzであった。レーザー光散乱型パーティクルカウンターで同様に処理前後のパーティクルを測定し結果を表3に示した。

【0033】

これらの結果から、上記シーケンスにおける基板処理は、オゾン水処理工程でオゾン濃度約60ppmの高濃度オゾン水を使用することから有機物の除去だけではなくフォトレジスト剥離も可能であることが明らかである。従って、特に、酸化分解処理処理を可能な限り避けたい場合に有効であり、例えばイオン注入の条件によっては乾式処理をある程度の処理に止めて、従来の酸化分解処理後の硫酸と過酸化水素の超純水混合溶液での処理と同等に適用することができる。これによりオゾンガス処理工程で酸化分解をある程度のフォトレジスト除去に留め、次のオゾン水処理でフォトレジストと有機物を同時に除去することも明らかと

なった。本実施例 2 の処理後に残留するパーティクル数も、実施例 1 と同様に従来法に匹敵又はそれ以上に低減されることが明らかである。

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】

本発明は、半導体素子を形成する基板の各種素子構造を形成後の不要なフォトレジストを除去する基板表面処理方法であり、オゾン含有ガス、高濃度オゾン水と水素水を使用することから、基板上の有機物除去のために硫酸やアンモニア等の酸成分やアルカリ成分及び有機溶剤を用いる従来法に比し、環境負荷が小さく且つ素子構造にダメージを与えることなく低コストとなり、工業的に実用性に優れる。また、上記従来法で用いた酸成分、アルカリ成分及び有機溶剤を用いないため、半導体素子の構造や配線材料を著しく腐食することなくダメージを軽減する。また、デバイスの電気特性低下を最小限にすることができ、素子性能の信頼性を向上させ電気抵抗の低下、消費電力の低減、素子性能の高速化が図れると同時に、製造歩留まりが向上し、且つ、半導体製造装置のランニングコストの低減と安全性の向上も図ることができる。

【 0 0 3 5 】

また、半導体素子形成用基板の処理としてオゾンガスを用いた乾式酸化分解反応、オゾン水、水素水等いわゆる機能水による処理は従来から多くの報告がなされている。しかし、本発明はプラズマ等の高エネルギー状態の物質や高純度の従来の薬液を一切使用しないことから半導体素子構造や形成材料へのダメージを軽減することができ、かつ乾式、湿式処理を組み合わせることにより、より効率的に基板の処理を可能とした。オゾンガスは酸化力が強く且つプラズマのように高エネルギー状態ではないため構造を透過する等の問題を生じることなく基板上の主に有機化合物を除去できる。オゾン水等の処理も多数の報告があるが、本発明は高濃度オゾン水と高温でのオゾンガスを用い、除去し難かったフォトレジスト等の多量の有機化合物を直接剥離することを可能にし、乾式酸化分解処理後の洗浄処理用として高濃度オゾン水を用いることや、高温でのオゾン含有ガス処理と高濃度オゾン水処理を組み合わせることは、本発明において初めて提案するものである。

【 0 0 3 6 】

更に、水素水を超音波活性化して用いる処理は、微小な異物を除去することが可能であるとされているが、本発明は前記オゾン水処理を組合わせることにより、高純度硫酸等の薬液を使用することなく、例えばフォトリソ等有機化合物の剥離からその後の洗浄までの一連の工程を連続的に一括して行うことができる。従来法で用いたプラズマ等の高エネルギー物質や硫酸等の薬液を用いない乾式処理と湿式処理を組合わせたことにより、危険な薬液との接触を回避できる等のメリットにより操作が簡便となり工業的に有用性が向上する。更に、薬液の使用によりトータルコストの軽減や削減に貢献することから工業的に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のオゾンガス処理工程用の酸化分解処理装置の一例を示す模式説明図

【図 2】

本発明のオゾン水処理工程及び水素水処理工程用の湿式洗浄処理装置の一例を示す模式説明図

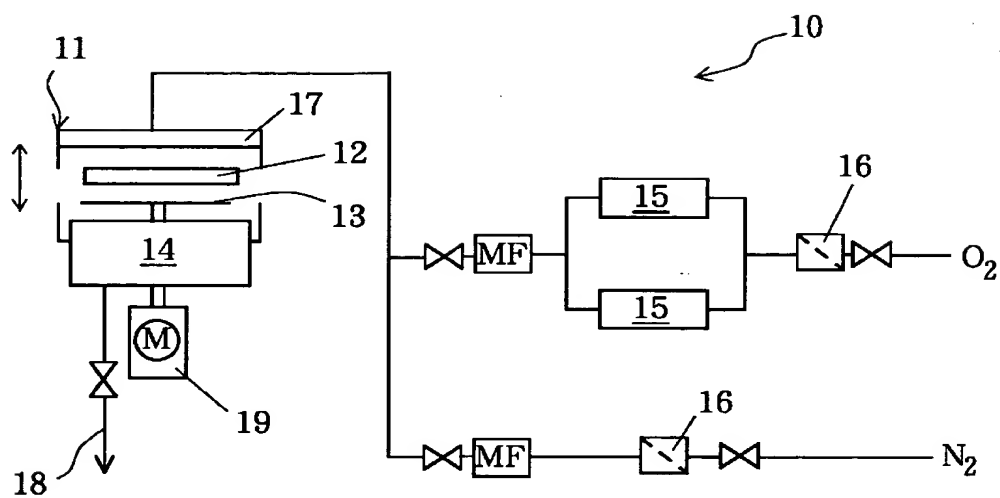
【符号の説明】

- 1 0 酸化分解処理装置
- 1 1 チャンバー
- 1 2 半導体素子形成用基板
- 1 3 サセプター
- 1 4 ヒーター
- 1 5 オゾン発生器
- 1 6 フィルター
- 1 7 ガス拡散器
- 1 8 排気ライン
- 1 9 スピンモータ
- 2 0 湿式洗浄処理装置
- 2 1 チャンバーカップ

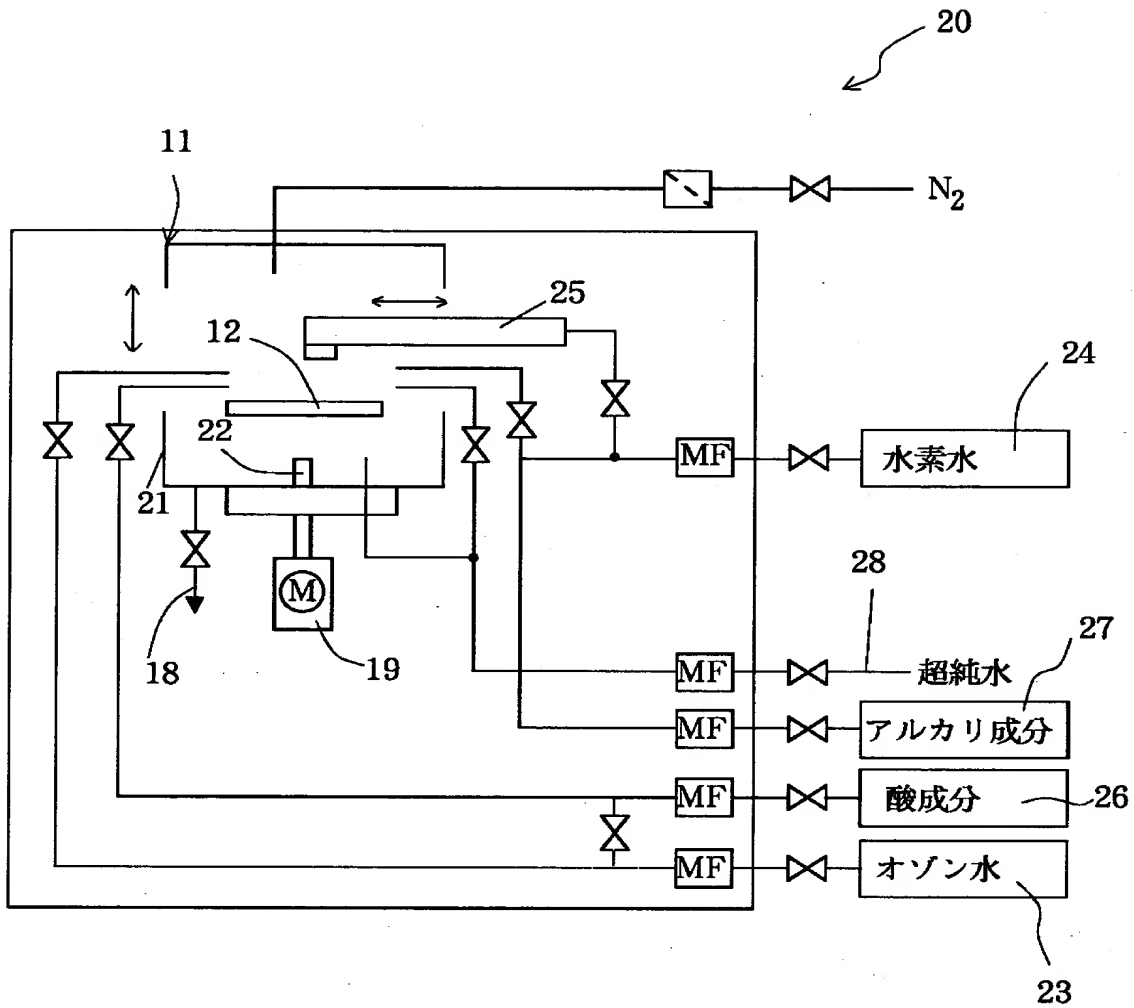
- 2 2 チャック
- 2 3 オゾン水調製器
- 2 4 水素水調製器
- 2 5 超音波発生器付ディスペンサー
- 2 6 酸成分供給器
- 2 7 アルカリ成分供給器
- 2 8 超純水供給機構

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体素子形成用基板上に素子形成工程や構造形成工程において塗布され所定に処理された後の有機化合物等を、特に、基板にダメージを与えることなく且つ周辺環境へ影響を与えずに、酸化分解除去処理しその後の残留微小異物及び付着微小異物を省エネルギーで簡便に洗浄除去でき優れた特性の半導体素子を与える半導体素子形成用基板表面処理の提供。

【解決手段】 半導体素子形成に用いられる半導体素子形成用基板上に存在する有機化合物（レジスト）の除去処理及びその除去処理後に残留する有機化合物を主成分とする微小異物を除去する洗浄方法であり、被処理基板を（１）直接的又は間接的に室温以上に加温し、乾燥雰囲気下にてオゾン含有ガスで処理するオゾンガス処理工程、並びに、（２）オゾン含有ガスを超純水に溶解したオゾン水で処理するオゾン水処理工程、及び／又は、（３）超音波により活性化され且つ水素含有ガスを超純水に溶解した水素水により処理する水素水処理工程を有することを特徴とする半導体素子形成用基板表面処理方法。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [597140523]

1. 変更年月日 1997年10月 3日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区飯田橋1丁目5番10号

氏 名 エム・エフエスアイ株式会社